

RUBBER DISPERSION AND ITS MANUFACTURE

Publication number: JP55125145

Publication date: 1980-09-26

Inventor: KURISUCHIYAN RINDONAA; ROTAA RIIBITSUHI;
KAARUUHANTSU OTSUTO

Applicant: BAYER AG

Classification:

- **International:** C08L33/00; C08F265/00; C08F265/04; C08F265/06; C08J3/09;
C08L33/02; C08L33/04; C08L33/08; C08L33/00; C08F265/00;
C08J3/02; (IPC1-7): C08J3/02; C08L33/10

- **European:** C08F265/04; C08J3/09B

Application number: JP19800030996 19800313

Priority number(s): DE19792910153 19790315

Also published as:

EP0016373 (A1)

ES8205243 (A)

DE2910153 (A1)

EP0016373 (B1)

[Report a data error here](#)

Abstract not available for JP55125145

Abstract of corresponding document: **EP0016373**

1. Stable, flowable dispersions of rubbers in the form of discrete particles having an average diameter of 100 to 3 000 nm in organic liquids, which contain : A. as rubber, 1 to 20% by weight (based on the total weight of the dispersion) of a cross-linked homopolymer or copolymer of a C1 -C10 alkylacrylate ; B. 0 to 20% by weight (based on the total weight of the dispersion) of water in the form of a water-in-oil emulsion ; C. as continuous organic phase, 99 to 60% by weight (based on the total weight of the dispersion) of a) C1 -C10 alkylacrylates or alkylmethacrylates, preferably methylmethacrylate, ethylacrylate or n-hexylacrylate, or b) a mixture of 85 to 50% by weight of styrene or alpha-methylstyrene and 15 to 50% by weight of acrylonitrile, methacrylonitrile, or C1 -C6 alkylacrylates or alkylmethacrylates, or c) a mixture of 85 to 50% by weight of C1 -C10 alkylacrylate or alkylmethacrylate and 15 to 50% by weight of acrylonitrile, methacrylnitrile or styrene, wherein a), b) and c) can contain up to 60% by weight of a liquid hydrocarbon.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

⑥ Int. Cl. 3 - Int. Cl. 2

⑯ BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES



PATENTAMT

Int. Cl. 2:

C 08 J 3/10

C 08 L 33/08

C 08 L 35/04

C 08 L 35/08

DE 29 10 153 A 1

Behördeneigentum

⑪

Offenlegungsschrift

29 10 153

⑫

Aktenzeichen:

P 29 10 153.9

⑬

Anmeldetag:

15. 3. 79

⑭

Offenlegungstag:

25. 9. 80

⑮

Unionspriorität:

⑯ ⑰ ⑱ ⑲

⑳

Bezeichnung:

Kautschukdispersionen

㉑

Anmelder:

Bayer AG, 5090 Leverkusen

㉒

Erfinder:

Lindner, Christian, Dipl.-Chem. Dr., 5000 Köln;
Liebig, Lothar, Dipl.-Chem. Dr.; Ott, Karl-Heinz, Dipl.-Chem. Dr.;
5090 Leverkusen

DE 29 10 153 A 1

- 12 -

Patentansprüche:

1. Stabile, fließfähige Dispersionen von Kautschuken in Form diskreter Teilchen eines mittleren Durchmessers von 100 bis 3000 nm in organischen Flüssigkeiten, die enthalten:
 - A - als Kautschuk 1 bis 20 Gew.-% (bezogen auf Gesamtdispersion) eines vernetzten Homo- oder Copolymerisats eines C₁-C₁₀-Alkylacrylats;
 - B - 0 bis 20 Gew.-% (bezogen auf Gesamtdispersion) Wasser in Form einer Wasser-in-Öl-Emulsion;
 - C - als kontinuierliche organische Phase 99 bis 60 Gew.-% (bezogen auf Gesamtdispersion)
 - a) C₁-C₁₀-Alkylacrylate oder Alkylmethacrylate, Methylmethacrylat, Ethylacrylat oder n-Hexylacrylat, oder
 - b) Gemisch aus 85 bis 50 Gew.-% Styrol oder α-Methylstyrol und 15 bis 50 Gew.-% Acrylnitril, Methacrylnitril oder C₁-C₆-Alkylacrylate oder Alkylmethacrylate, Methylmethacrylat, Ethylacrylat, n-Hexylacrylat, oder
 - c) Gemisch aus 85 bis 50 Gew.-% C₁-C₁₀-Alkylacrylat oder Alkylmethacrylat und 15 bis 50 Gew.-% Acrylnitril, Methacrylnitril oder Styrol,

wobei a), b) und c) bis zu 60 Gew.-% eines flüssigen Kohlenwasserstoffs zugemischt enthalten können.

Le A 19 467

030039/0172

- 2 -
- 17 -

2. Verfahren zur Herstellung der stabilen, fließfähigen Kautschukdispersionen, dadurch gekennzeichnet, daß man eine wäßrige Emulsion eines vernetzten Homo- oder Copolymerisats eines C₁-C₁₀-Alkylacrylats mit einem mittleren Kautschukteilchen-durchmesser von 100 bis 800 nm (ermittelt durch Lichtstreuung) in einer organischen Flüssigkeit als Dispergiermittel, die besteht aus

- a) einem C₁-C₁₀-Alkylacrylat oder Alkylmethacrylat, oder
- b) einem Gemisch aus 85 bis 50 Gew.-% Styrol oder α -Methylstyrol und 15 bis 50 Gew.-% Acrylnitril oder Methacrylnitril oder C₁-C₆-Alkylacrylat oder Alkylmethacrylat, oder
- c) einem Gemisch aus 85 bis 50 Gew.-% C₁-C₁₀-Alkylacrylat oder Alkylmethacrylat und 15 bis 50 Gew.-% Acrylnitril, Methacrylnitril und/oder Styrol,

wobei a), b) und c) bis zu 60 Gew.-% eines flüssigen Kohlenwasserstoffs zugemischt enthalten können, in Anwesenheit von 0,005 bis 4 Gew.-% eines Dispergators unter Agitation verteilt, und daß man unter weiterer Agitation ein Koaguliermittel für den Latex zufügt in einer zum Brechen des wäßrigen Latex ausreichenden Menge.

- 3 -

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

5090 Leverkusen, Bayerwerk

Zentralbereich

Patente, Marken und Lizenzen

G-kl

11. Mai 1979

Kautschukdispersionen

Die Erfindung betrifft stabile, fließfähige Dispersio-
nen von vernetzten, kautschukartigen Acrylatpolymeren
in organischen Flüssigkeiten und ein Verfahren zu ih-
rer Herstellung.

5 Wässrige Dispersionen (Latices) von vernetzten und von
unvernetzten Acrylatpolymeren sind bekannt, sie werden
meist durch Emulsionspolymerisation erhalten. Für man-
che Anwendungen braucht man aber stabile Dispersionen
von diskreten Mikrogelteilchen aus Kautschuk in orga-
nischen Flüssigkeiten. Solche stabilen organischen
Kautschukdispersionen können nicht direkt durch radi-
kalische Polymerisation entsprechender Monomerer in
organischen Flüssigkeiten hergestellt werden, weil sich
während der Polymerisation keine diskreten Kautschuk-
teilchen, sogenannte Mikrogelpartikel, ausbilden, son-
dern ein kontinuierliches Kautschuknetzwerk, ein Makro-
gel.

Le A 19 467

030039/0172

- 4 -
- 2 -

Der Erfindung liegt die Erkenntnis zugrunde, daß man wäßrige Emulsionen von vernetzten kautschukartigen Acryl-esterpolymeren in bestimmten organischen Flüssigkeiten dispergieren kann, so daß die Acrylesterpolymere als ge-
 5 quollene Teilchen dispers verteilt sind, und das Wasser der ursprünglichen Emulsion ebenfalls in der organischen Flüssigkeit dispergiert vorliegt (Wasser-in-Öl-Emulsion). Das Wasser kann, falls erforderlich, entfernt werden, indem man die Wasser-in-Öl-Emulsion selektiv bricht, und
 10 dann das Wasser mechanisch, physikalisch oder chemisch abtrennt. Für die meisten Anwendungen der erfindungs-gemäßen organischen Kautschukdispersionen ist es nicht erforderlich, das Wasser abzutrennen, es muß allerdings stabil dispergiert sein und darf sich nicht als getrenn-
 15 te Phase abscheiden.

Gegenstand der Erfindung sind stabile, fließfähige Disper-sionen von Kautschuken in Form diskreter Teilchen eines mittleren Durchmessers von 100 bis 3000 nm in organischen Flüssigkeiten, die enthalten:

- 20 A - als Kautschuk 1 bis 20 Gew.-% (bezogen auf Gesamt-dispersion) eines vernetzten Homo- oder Copolymeri-sats eines C₁-C₁₀-Alkylacrylats;
- B - 0 bis 20 Gew.-% (bezogen auf Gesamtdispersion) Wasser in Form einer Wasser-in-Öl-Emulsion;
- 25 C - als kontinuierliche organische Phase 99 bis 60 Gew.-% (bezogen auf Gesamtdispersion)
 - a) C₁-C₁₀-Alkylacrylate oder Alkylmethacrylate, vorzugsweise Methylmethacrylat, Ethylacrylat oder n-Hexylacrylat, oder

Le A 19 467

030039/0172

5

- 3 -

b) Gemisch aus 85 bis 50 Gew.-% Styrol oder
5 α -Methylstyrol und 15 bis 50 Gew.-% Acrylnitril,
 Methacrylnitril oder C_1-C_6 -Alkylacrylate oder
 Alkylmethacrylate, z.B. Methylmethacrylat, Ethyl-
 acrylat, n-Hexylacrylat, oder
c) Gemisch aus 85 bis 50 Gew.-% C_1-C_{10} -Alkylacrylat
10 oder Alkylmethacrylat und 15 bis 50 Gew.-% Acryl-
 nitril, Methacrylnitril oder Styrol,
 wobei a), b) und c) bis zu 60 Gew.-% eines flüssigen
15 Kohlenwasserstoffs zugemischt enthalten können.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren
zur Herstellung der stabilen fließfähigen Kautschukdis-
persion, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man eine
wäßrige Emulsion eines vernetzten Homo- oder Copolymeri-
sats eines C_1-C_{10} -Alkylacrylates mit einem mittleren
15 Kautschukteilchendurchmesser von 100 bis 800 nm (ermit-
 telt durch Lichtstreuung) in einer organischen Flüssig-
keit als Dispergiermittel, die besteht aus
a) einem C_1-C_{10} -Alkylacrylat oder Alkylmethacrylat, oder
20 b) einem Gemisch aus 85 bis 50 Gew.-% Styrol oder
 α -Methylstyrol und 15 bis 50 Gew.-% Acrylnitril oder
 Methacrylnitril oder C_1-C_6 -Alkylacrylat oder Alkyl-
 methacrylat, oder
c) einem Gemisch aus 85 bis 50 Gew.-% C_1-C_{10} -Alkyl-
25 acrylat oder Alkylmethacrylat und 15 bis 50 Gew.-%
 Acrylnitril, Methacrylnitril und/oder Styrol.

Le A 19 467

030039/0172

ORIGINAL INSPECTED

- 6 -

- 4 -

wobei a), b) und c) bis zu 60 Gew.-% eines flüssigen Kohlenwasserstoffs zugemischt enthalten können, in Anwesenheit von 0,005 bis 4 Gew.-% eines Dispergators unter Agitation verteilt, und daß man unter weiterer

5 Agitation ein Koaguliermittel für den Latex zufügt in einer zum Brechen des wäßrigen Latex ausreichenden Menge.

Die kautschukartigen Homo- oder Copolymerivate von C₁-C₁₀-Alkylacrylaten sind im allgemeinen vernetzt.

10 Sie enthalten mindestens 50 Gew.-%, bevorzugt mehr als 70 Gew.-%, Gel. Die Kautschuke liegen im allgemeinen als durch Emulsionspolymerisation erhaltene wäßrige Kautschukdispersionen, als Latices, vor. Sie enthalten als Kautschuke Homopolymerivate von C₁-C₁₀-Alkylacrylaten, beispielsweise Homopolymerivate von Methylacrylat, Ethylacrylat, n-Butylacrylat oder Copolymerivate mit bis zu 40 Gew.-%, bevorzugt nicht mehr als 10 Gew.-%, Monovinylverbindungen, wie beispielsweise Acrylnitril, Methacrylnitril, Vinylbutylether, Vinylmethylether, Styrol, *N*-Methylstyrol, Chlorstyrol, p-tert.-Butylstyrol, Methylstyrol, Acrylsäure, Methacrylsäure, Methyl-, Ethyl-, Propyl-, n-Butyl-, tert.-Butylacrylate und -methacrylate, Vinylsulfonsäure. Sie enthalten auch bis zu 8 Gew.-%, bevorzugt bis zu

15 20 25 30

4 Gew.-%, Divinyl- oder Polyvinylverbindungen oder Polyallylverbindungen und/oder n-Methylolacrylamid- (oder Methacrylamid-)Derivate, die dann als Vernetzer wirken. Beispiele sind Divinylbenzol, Ethylenglykol-, Propylen-glykol-, Butylenglykol-, Polyalkylenoxidglykolacrylsäure-ester oder -methacrylsäureester, Triallylcyanurat, Meth-

Le A 19 467

030039 / 0172

ORIGINAL INSPECTED

- 5 -

acrylsäurevinylester, N-Methylolacrylamide oder -methacrylamide, Butadien, Isopren. Bevorzugte Acrylatkautschuke sind vernetzte Poly-n-butylacrylate, die als vernetzende Monomere bis zu 5 Gew.-% 1,2-Butandioldiacrylat und/oder Butadien und/oder N-Methoxymethylacrylamid und/oder Triallylcyanurat enthalten.

Flüssige Kohlenwasserstoffe, die den Dispergiermitteln C) zugesetzt werden können, sind insbesondere aliphatische oder aromatische, gegebenenfalls halogenierte Kohlenwasserstoffe, beispielsweise Pentan, Hexan, Cyclohexan, Heptan, niedermolekulare Paraffingemische, Benzol, Toluol, Xylol, bzw. deren Halogenderivate, z.B. Chloroform Methylchlorid, Chlorbenzol, Dichlorbenzol, Dichlorethylen.

Zur Durchführung des Verfahrens zur Herstellung der Dispersionen suspendiert man einen Latex eines Acrylat-homo- oder -copolymerisats in einem der oben angegebenen Dispergiermittel. Man setzt dazu dem Dispergiermittel 0,005 bis 4 Gew.-% eines Dispergators zu. An sich kann man alle bekannten und üblichen Dispergatoren verwenden, besonders bevorzugt sind aber Acrylsäureester oder Methacrylsäureester, langkettiger Monoalkohol, partielle Umsetzungsprodukte aus Maleinsäure/ γ -Oleincopolymerisaten und langkettigen Alkanolen, langkettige aliphatische Carbonsäuren, Harzsäuren, hochmolekulare Alkohole, Ester, Ether und/oder Polyolefine, z. B. lösliche Polybutadiene. Das Suspendieren der Latices in den organischen Flüssigkeiten erfordert starkes Röhren. Im allgemeinen kann man etwa 3 bis 50 Gew.-Teile Latex in 100 Gew.-Teilen organische Flüssigkeit suspendieren. Da die Latices im allgemeinen 30 bis 60 Gew.-% Feststoff enthalten, bedeutet dies einen Kautschukgehalt von 1 bis 20 Gew.-%

Le A 19 467

030039/0172

ORIGINAL INSPECTED

- 8 -
- 8 -

in der organischen Dispersion.

Anschließend fügt man unter Röhren zu der Kautschuk-emulsions-Suspension in der organischen Flüssigkeit ein Koagulierungsmittel zu, in einer Menge, die ausreicht,
5 die wäßrige Emulsion des Kautschuks zu brechen. Normalerweise arbeitet man dabei mit einer Menge eines Koagulierungsmittels, die ungefähr 2 bis 20 Gew.-%, bezogen auf den Feststoffgehalt der zu dispergierenden wäßrigen Emulsion, ausmacht. Dabei bildet sich bei einer Temperatur von 0 bis 100°C, vorzugsweise bei 20 bis 50°C, sofort oder nach spätestens 1 Stunde die erfindungsgemäße Dispersion aus, die neben dem dispergierten Kautschuk Wasser als Wasser-in-Öl-Emulsion enthält.

Dieses Wasser kann, falls erwünscht, abgetrennt werden,
15 indem man entweder (durch Zufügen von Elektrolyten, wie Säuren oder Basen) die Wasser-in-Öl-Emulsion selektiv bricht und das Wasser als separate Phase abtrennt, oder indem man das Wasser sofort, ohne Koagulation, azeotrop
20 abdestilliert. Die wasserhaltigen, erfindungsgemäßen Kautschukdispersionen sehen mehr oder weniger milchig aus, die wasserfreien sind opak. Ihre Eigenviskosität kann durch Säuren oder Basen verändert werden.

Die organischen Dispersionen sind praktisch unempfindlich gegen Elektrolyte, Säuren oder Basen; sie lassen sich mit großen Mengen bestimmter Lösungsmittel, z.B. aliphatischen Alkoholen, Ketonen (z.B. Aceton), Acetonitril, Dimethylformamid fällen.

Le A 19 467

030039 / 0172

ORIGINAL INSPECTED

2910153

- 9 -

- A -

Die erfindungsgemäßen Dispersionen lassen sich beispielsweise mit Hilfe von Radikalinitiatoren oder Redox-Initiatoren bei Raumtemperaturen von 0 bis 150°C polymerisieren und aushärten. Wenn die Dispersionen 5 zusätzlich noch Verstärkerfüllstoffe, Pigmente und so weiter enthalten, eignen sie sich zur Herstellung von schlagzähnen Beschichtungen oder z.B. als Gießharze mit besonderen Eigenschaften, wie z.B. hoher Alterungsbeständigkeit.

Le A 19 467

030039/0172

2910153

Bei- spiel	Kautschuk auf Basis	Kautschukgehalt xx) der Latex (Gew.-%		Latex- teilchen- größex) (nm)	pH-Wert der wäss- rigen Latex
		Gelgehalt (Gew.-%)	xxx)		
1	98 Gew.-% n-Butylacrylat	45 %		120	neutral
	2 Gew.-% Ethylenglykol- diacrylat	79 %			
2	95 Gew.-% n-Butylacrylat	40 %		200	sauer
	5 Gew.-% N-Methoxymethyl- acrylamid	80 %			
3	70 Gew.-% n-Butylacrylat	50 %		250	alkalisch
	25 Gew.-% Acrylnitril	90 %			
	5 Gew.-% Ethylen diamin- bis-acrylamid				

x) gemessen mit Hilfe der Lichtstreuung; siehe dazu: "Polymeranalytik", M. Hoffmann u.a., Georg Thieme Verlag, Stuttgart (1977)

xx) bezogen auf gesamte Gewichtsmenge der Emulsion

xxx) bezogen auf 100 Gew.-Teile des in Emulsion vorliegenden Kautschuks

Le A 19 467

030039 / 0172

2910153

- 11 -

- 9 -

Allgemeine Vorschrift:

800 Gew.-Teile eines organischen Mediums werden mit
X Gew.-Teilen eines Dispergators verrührt. Unter Rüh-
ren fügt man nun 200 Gew.-Teile der wässrigen Kautschuk-
Emulsion hinzu. Anschließend gibt man in die Suspen-
sion Y Gew.-Teile eines Koagulierungsmittels und röhrt
z Minuten bei Raumtemperatur, wobei sich die Kautschuk-
dispersionen in organischen Medien ausbilden (Tabelle 2).

Die verwendeten Kautschuklatices zeigt die Tabelle 1,
die verwendeten Dispergatoren die Tabelle 3.

Le A 19 467

030039/0172

2910153

T a b e l l e 2

Bei- spiel	Kaut- schuk- Emul- sion	Art des Kautschuk- org. Mediums (Gew.-%)	Art des Koagulie- rungsmittels in Y Gew.-Teilen	Art des Disperga- tors in X Gew.- Teilen ^{xx)}	Rühr- zeit in Z Min.	Kautschuk- teilchen- größe ^x im org. Medium (nm)
4	1	72 Styrol 28 Acrylnitril	1 1n-NaOH	0,2 Dispergator A	30	310
5	2	"	"	"	"	425
6	3	"	1 Essigsäure	"	"	485
7	1	"	1 1n-NaOH	0,3 Dispergator B	6	315
8	1	"	"	0,3 Dispergator C	"	325
9	2	100 Methyl- methacrylat	"	"	"	430
10	2	100 Butyl- acrylat	"	"	"	455

x) bestimmt durch Lichtstreuungsmessungen

xx) %-Angaben bezogen auf 800 Gew.-Teile in der Allgem. Vorschrift

xxx) Zur Erläuterung der Dispergatoren siehe Tab. 3

Le A 19 467

030039/0172

BAD ORIGINAL

2910153

- 11 -

T a b e l l e 3

In Tabelle 2 eingesetzte Dispergatoren

TYP	=	Umsetzungsprodukte von Maleinsäureanhydrid-1-Olefin-Copolymeren mit höheren Alkanolen (siehe dazu G. Sackmann u.a. Angew. Makro- mol. Chemie 69 (1978), Nr. 1041, S. 141 - 156).
B	=	Polydecylmethacrylat
C	=	Disproportionierte Abietinsäure

Le A 19 467

030039 / 0172

BAD ORIGINAL

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.